Absorptionsmessungen

in

elektrisch angeregtem Krypton

nach der

Wechsellichtmethode

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Heinz Ommert

aus Mainz a. Rh.

Gutachter: Prof. Dr. M. Czerny.

Tag der mündlichen Prüfung:

21. September 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. Einleitung.

Die mittlere Lebensdauer angeregter Atomzustände ist von der Größenordnung 10^{-8} Sekunden: Wird ein Atom, etwa durch Elektronenstoß (Stoß erster Art) oder durch Absorption eines Lichtquants, aus dem Grundzustand in ein angeregtes Niveau „gehoben", so kehrt es im Mittel nach 10^{-8} Sekunden wieder in den Grundzustand zurück und emittiert dabei die ihm bei der Anregung zugeführte Energie in Form eines Lichtquants.

Ist jedoch der Uebergang von dem höheren zum tieferen Niveau infolge der quantentheoretischen Auswahlregeln „verboten", so ist die Lebensdauer eines solchen angeregten, metastabilen Atoms erheblich größer (in der Größenordnung von Sekunden), falls es keine äußeren Störungen erfährt und ganz sich selbst überlassen bleibt.

Experimentell ist eine völlige Isolierung eines angeregten Atoms gegen äußere Störungen nicht zu realisieren. Meist untersucht man die Eigenschaften angeregter Atome in einem von den Wandungen des Entladungsrohres begrenzten Gasentladungsplasma, d. h. in einem Gemisch von normalen und angeregten Atomen, Ionen, Elektronen und Photonen. Dann sind natürlich die Störungen des betrachteten angeregten Atoms häufig und mannigfaltig, und es bestehen für den Uebergang eines metastabilen Atoms in den Grundzustand mehrere Möglichkeiten:

Durch Elektronenstoß (Stoß erster Art), durch Absorption eines Photons oder durch Stoß mit einem neutralen Gasatom kann das metastabile Atom in ein höher gelegenes, instabiles Niveau „gehoben" werden, von dem aus die Rückkehr zum Grundzustand erlaubt ist und entweder direkt oder in Form eines „Kaskadensprunges" stufenweise erfolgt.

Wenn das metastabile Atom infolge seiner thermischen Bewegung an die Wand oder an die Elektroden des Entladungsrohres diffundiert, so gibt es (mit einer nahe bei 1 liegenden Wahrscheinlichkeit) unter Rückkehr in den Grundzustand seine Anregungsenergie ab, die in Wärme übergeführt oder zur Befreiung eines Elektrons verbraucht wird.

Schließlich besteht in einem Gasentladungsplasma die Möglichkeit eines Ueberganges des metastabilen Atoms in ein instabiles, energetisch tiefer (also zwischen dem metastabilen Niveau und dem Grundzustand) gelegenes Niveau durch einen Stoß zweiter Art. Eine direkte Rückkehr in den Grundzustand durch einen Stoß zweiter Art, wobei die gesamte Anregungsenergie des metastabilen Atoms auf das stoßende Elektron als kinetische Energie übertragen wird, ist dagegen bei den meisten Atomarten infolge der energetischen Lage der metastabilen Niveaus sehr selten, da die Stoßausbeute bei Stößen zweiter Art einer Art Resonanzgesetzmäßigkeit folgt[1])*: Die Stoßausbeute ist umso größer, je kleiner der bei dem Stoß in kinetische Energie umzuwandelnde Betrag der Anregungsenergie ist, d. h. je näher die Energieniveaus der beiden Stoßpartner beieinander liegen.

Aus diesen Betrachtungen ist ersichtlich, daß in einer Gasentladung die mittlere Lebensdauer metastabiler Atome in komplizierter Weise von den Entladungsbedingungen (Gasdruck, Konzentrations- und Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, Elektronentemperatur, Potentialgradient in der positiven Säule, Dichte des Entladungsstromes usw.) und von den geometrischen Dimensionen des Entladungsrohres abhängt.

Trotz der mannigfachen, die mittlere Lebensdauer metastabiler Atome vermindernden Einflüsse ergeben sich in Gasentladungen für die Lebensdauer solcher Atome Werte, die rund 10^6-mal größer sind als die für instabile Atomzustände ermittelten.[2])[3])[4])[5])[6]) Infolge der dadurch bedingten Anreicherung metastabiler Zustände in einem Gasentladungsplasma werden von einem elektrisch angeregten Gas diejenigen Spektrallinien, deren unteres Niveau metastabil ist, stark absorbiert, während die auf instabilen Niveaus aufbauenden Linien, besonders bei schwacher Anregung des absorbierenden Gases, geringe oder gar keine Absorptionseffekte zeigen.

In der Reihe der Edelgase wurden Untersuchungen über Absorption von Licht im angeregten Zustand angestellt von Paschen[7]), Wehr[8]), Mc. Curdy[9]), Roscoe Stinetorf[10]) an Helium, von K. W. Meissner[11])[12]), Dorgelo[4]), K. W. Meissner und Graffunder[2]), Eckstein[13]), Matuyama[5]) und Krebs[14]) an Neon und Argon. Geiss[15]) untersuchte Absorptions- und Resonanzeffekte in elektrisch angeregtem Xenon. Die von Mc. Lennan und Ruedy[16]) unternommenen Messungen an angeregtem Krypton ergaben nur an sieben Kr I-Linien deutliche Absorptionseffekte.

*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Ende der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit berichtet über ausführliche Messungen an angeregtem Krypton und bringt dadurch die Reihe der Arbeiten über Absorption von Licht in elektrisch angeregten Edelgasen zu einem gewissen Abschluß. (Von dem sechsten Edelgas, den Emanationen von Radium, Thorium und Aktinium sehen wir ab, da diese Gase vorerst nicht in genügenden Mengen erhältlich sind.)

II. Meßmethode.

Bei der in den früheren Untersuchungen meist benutzten und von K. W. Meissner[12]) ausführlich beschriebenen photographischen Methode konnten kleine Absorptionseffekte infolge der Verschiedenheit der Plattenkonstanten nur mit großer Ungenauigkeit gemessen werden, zumal bei dieser Methode eine Messung der meist sehr geringen Intensität notwendig ist, die von dem absorbierenden Entladungsrohr durch den Spektrographen auf die photographische Platte geliefert wird. Die experimentelle Schwierigkeit dieser Trennung der von der eigentlichen Lichtquelle herrührenden Intensität vom Eigenlicht des Absorptionsrohres erhöht die Ungenauigkeit photographischer Absorptionsmessungen erheblich.

Die von Houtermans[17]) angegebene und seither von Krebs[14]) und Geiss[15]) zu Absorptionsmessungen in elektrisch angeregten Edelgasen angewandte Wechsellichtmethode machte eine Erhöhung der Genauigkeit und eine wesentliche Verfeinerung der Messung kleiner und mittlerer Absorptionsbeträge möglich. Es zeigte sich dabei, daß nicht nur solche Spektrallinien, deren unteres Niveau infolge der Auswahlregeln metastabil ist, hohe Absorptionswerte liefern, sondern daß auch instabile Niveaus bei geeigneten Drucken und Stromdichten im Absorptionsrohr stark angereichert werden, so daß die von ihnen ausgehenden Spektrallinien ebenfalls merklich absorbiert werden. Es kann daher jetzt aus dem Auftreten hoher Absorptionswerte bei einer Linie nicht mehr in allen Fällen auf die Metastabilität ihres unteren Niveaus geschlossen werden.

Das Prinzip der zu den Absorptionsmessungen benutzten Wechsellichtmethode ist folgendes: An Stelle der photographischen Intensitätsmessung tritt eine photoelektrische mit anschließender Verstärkung des erzeugten Photostromes. Sowohl die Strahlungsquelle, das sogenannte Emissionsrohr, als auch die Absorptionsröhre werden mit Gleichstrom betrieben. Zwischen diesen beiden Entladungsrohren befindet sich eine Unterbrechervorrichtung, z. B. eine rotierende Lochscheibe, die den vom Emissionsrohr durch das Absorptionsrohr

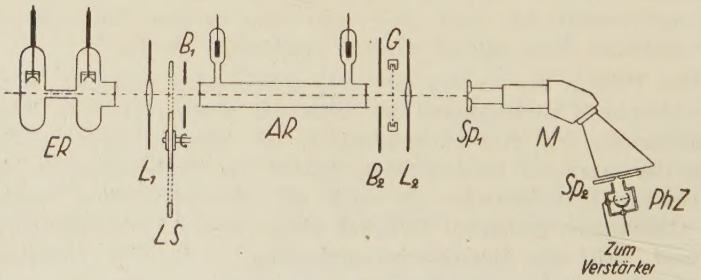
gestrahlten Lichtstrom periodisch zerhackt. Ein Monochromator zerlegt die zu untersuchende Strahlung und wirft eine gewünschte Spektrallinie auf eine Photozelle, die somit bei rotierender Lochscheibe intermittierend belichtet wird. Die durch den periodischen Photostrom der Intermittenzfrequenz an den Enden eines Widerstandes erzeugte periodische Wechselspannung wird einem Wechselstromverstärker zugeleitet. Koppelt man die einzelnen Stufen dieses Verstärkers kapazitiv oder induktiv, so wird die Anordnung unempfindlich gegen das vom Absorptionsrohr herrührende zeitlich konstante Licht (Gleichlicht). Durch diese Elimination des vom Absorptionsrohr gelieferten Eigenlichtes ist es möglich, auch kleine Absorptionseffekte zu erkennen und mit größerer Genauigkeit zu messen, als dies bei Anwendung der photographischen Methode möglich ist.

III. Beschreibung der Apparatur.

1. Gesamtanordnung.

Eine schematische Darstellung der experimentellen Anordnung gibt Figur 1.

Nahe bei dem mit Gleichstrom betriebenen Emissionsrohr ER, dessen Konstruktion unten ausführlicher beschrieben werden wird, befand sich eine Linse L_1 (Achromat von 15 cm Brennweite), die die vom Emissionsrohr herkommende Strahlung als nahezu paralleles Bündel durch das ebenfalls mit Gleichstrom betriebene Absorptionsrohr AR warf. Die rotierende Lochscheibe LS saß unmittelbar auf der Achse eines mit Wechselstrom angetriebenen Motors mit Kurzschlußanker. Die Lochscheibe wies 5 kreisrunde Oeffnungen auf, die Achse des Motors lief mit 1500 Umdrehungen pro Minute, so daß die Intermittenzfrequenz des Wechsellichtes 125 pro Sekunde betrug.



Figur 1.

Wegen der Frequenzabhängigkeit des Verstärkungsfaktors des Wechselstromverstärkers wurde sorgfältig auf eine konstante Tourenzahl des Unterbrechermotors geachtet. Die lichte Weite der Absorptionsröhre betrug 25 mm, die im Strahlengang befindlichen Blenden B_1 und B_2 hatten einen Durchmesser von 18 mm. Ein zweiter Achromat L_2 (von 18 cm Brennweite) bildete den mittleren Teil des Emissionsrohres ER auf den Kollimatorspalt Sp_1 des als Monochromator M benutzten Spektographen von Fuess ab (Rutherfurd-Prisma, Kollimatorlinse von 33,4 cm Brennweite und 6 cm Durchmesser, Kameraobjektiv f : 10). In der Kassettenebene des Spektrographen befand sich an Stelle der photographischen Platte ein mittels Mikrometervorrichtung auf einem Schlitten beweglicher Spalt Sp_2. Da dieser Austrittsspalt im Laufe der Messung zur Trennnug nahe beieinander gelegener Spektrallinien häufig sehr eng gestellt werden mußte, erwies es sich als zweckmäßig, die Spaltbacken der Krümmung der Spektrallinien anzupassen. Die Stellung des Spaltes Sp_2 konnte an der Trommel der Mikrometerschraube abgelesen werden. Durch Ausmessung einer photographischen Aufnahme des zu untersuchenden Kr I-Spektrums und Umrechnung der gemessenen Linienabstände in Trommelteile war es möglich, jederzeit rasch jede gewünschte Linie auszublenden.

Etwa 4 cm hinter dem Austrittsspalt Sp_2 befand sich in einem Metallgehäuse die Photozelle Ph Z, die auf den weiter unten beschriebenen Wechselstromverstärker wirkte. Der Blechkasten, in dem der gesamte Verstärker einschließlich Photozelle zwecks elektrostatischer Abschirmung untergebracht war, wurde auf einem drehbaren Tisch aufgestellt und bei den Messungen stets so gedreht, daß das vom Spalt Sp_2 ausgehende divergente Bündel voll auf die Photozelle fiel.

Zur Eichung der Meßanordnung konnten in den parallelen Strahlengang zwischen dem Absorptionsrohr AR und der Linse L_2 Eichgitter G von bekanntem Absorptionsbetrag eingeschoben werden.

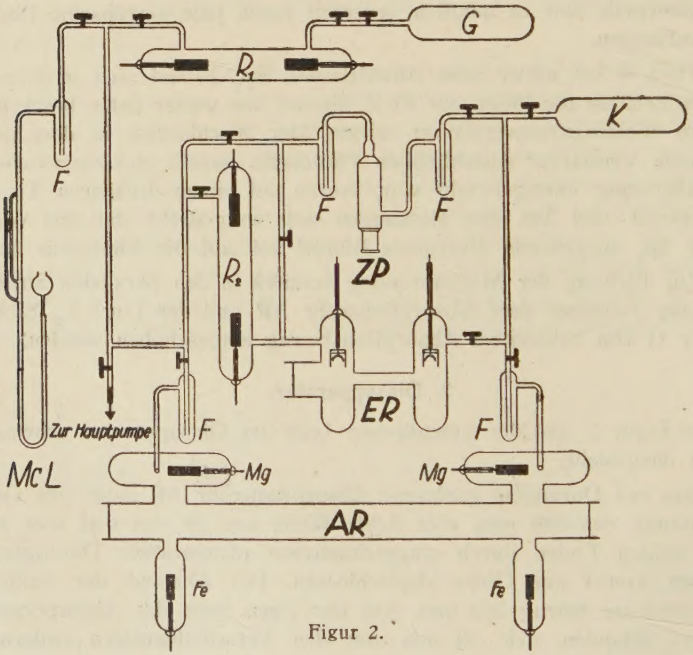
2. Glasapparatur.

In Figur 2 sind die wesentlichen Teile der Glasapparatur schematisch dargestellt.

Das aus Duranglas geblasene Absorptionsrohr AR hatte eine Gesamtlänge von 290 mm, eine lichte Weite von 25 mm und war an den beiden Enden durch eingeschmolzene planparallele Duranglasplatten von 1 mm Dicke abgeschlossen. Der Abstand der beiden Duranfenster betrug 250 mm. Auf der einen Seite des Absorptionsrohres befanden sich, 50 mm von den Verschlußfenstern entfernt,

zwei Elektrodenansätze von ebenfalls 25 mm lichter Weite für die zur Reinigung des Gases benutzten Magnesium-Elektroden Mg. Die bei den Absorptionsmessungen zur Anregung des Gases im Absorptionsrohr benutzten Eisen-Elektroden Fe waren in zwei weiteren Ansätzen auf der anderen Seite des Rohres eingeschmolzen. Der enge Teil dieser Ansatzrohre hatte eine lichte Weite von 9 mm, der weite Teil von 25 mm, die Gesamtlänge der Ansatzrohre für die Eisen-Elektroden betrug 100 mm. Im Verlauf der Messungen erwies sich ein geringfügiger, in Figur 2 nicht berücksichtigter Umbau des Absorptionsrohres als notwendig, von dem unten berichtet werden wird. Um die Eisen-Elektroden zu reinigen und von eingeschlossenen Gasresten zu befreien, wurden sie bei möglichst niedrigem Gasdruck im Absorptionsrohr und unter häufigem Abpumpen etwa 6 Stunden lang mittels einer Wechselstromentladung auf Rotglut gehalten.

Zuerst war das Absorptionsrohr durch Siegellackkittungen an die übrige Glasapparatur angeschlossen, später wurden diese durch Uebergangsstücke Duranglas — normales Glas ersetzt.



Figur 2.

Die Glasapparatur wurde mit einer Kapselpumpe und einer zweistufigen Quecksilber-Diffusionspumpe evakuiert. Das dem Vorratsgefäß G entnommene Krypton*) wurde in der Vorreinigungsröhre R_1 durch das bei Betrieb der Röhre mit hochgespanntem Wechselstrom auftretende Zerstäuben der Magnesium-Elektroden von beigemischten Verunreinigungen befreit.

Paschen[7]) und K. W. Meissner[12]) zeigten, daß bei Absorptionsmessungen in angeregten Gasen das zu untersuchende Gas von extremer Reinheit sein muß, daß insbesondere bereits ganz geringe Spuren von Wasserstoff die Absorptionsbeträge erheblich herabsetzen. Dieser Tatsache wurde beim Bau der Glasapparatur durch Einschaltung einer Zirkulationspumpe ZP und eines zweiten, ebenfalls mit Magnesium-Elektroden versehenen Reinigungsgefäßes R_2 Rechnung getragen. Vor Beginn der Absorptionsmessungen zirkulierte das Krypton in dem aus dem Absorptionsrohr AR, dem Reinigungsrohr R_2 und der Zirkulationspumpe ZP gebildeten Kreis und wurde dabei ständig durch Zerstäuben der in R_2 und AR eingeschmolzenen Magnesium-Elektroden gereinigt.

Die von Geiss[15]) erwähnten Schwierigkeiten bei der Reinigung von Xenon traten hier nicht auf, insbesondere fehlten nach etwa dreistündigem Betrieb der Reinigungsrohre auf den zur Kontrolle der Gasreinheit gemachten Spektralaufnahmen auch bei mehrstündigen Belichtungszeiten jede Spur der H_α und der von Geiss beobachteten, dem Kohlenstoffmolekül zugeordneten Swan-Bande bei 5165 A.

Die unmittelbar an der Absorptionsröhre angeblasenen Ausfriertaschen F wurden während der Dauer der Messungen ununterbrochen mit flüssiger Luft gekühlt, um Hahnfettdämpfe und Quecksilber vom Absorptionsrohr fernzuhalten. Das zur Druckmessung benutzte Mc. Leod-Manometer McL und die Pumpen waren ebenfalls mit Ausfriertaschen versehen, die jedoch nur im Bedarfsfalle gekühlt wurden. Das in der Apparatur befindliche Edelgas konnte jederzeit mittels der Zirkulationspumpe ZP zurückgewonnen und in einen an geeigneter Stelle angeblasenen Kolben K gedrückt werden.

Als Lichtquelle großer Intensität diente ein von Geiss[15]) angegebenes, ebenfalls aus Duranglas hergestelltes Emissionsrohr ER.

Die in zwei Duranrohre von 28 mm Weite eingeschmolzenen becherförmigen Elektroden bestanden aus Nickel und waren mit Erd-

*) Die „Griesogen" in Frankfurt a. M.-Griesheim stellte reichliche Mengen Krypton zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

alkalioxyden bestrichen. Zum Schutz der Glaswandungen war jede Elektrode von einem Hohlzylinder aus Nickelblech umgeben, der mittels einer Glasbrücke isoliert an dem Wolfram-Einschmelzdraht befestigt war. Das die beiden Elektrodenrohre verbindende Duranrohr war 70 mm lang und 8 mm weit. In Richtung der Achse dieses Verbindungsrohres war ein Ansatzrohr von 40 mm Länge und 25 mm Weite angeblasen, das von einem eingeschmolzenen, planparallelen Duranfenster verschlossen war.

Da das Emissionsrohr bei den Absorptionsmessungen aus Intensitätsgründen verhältnismäßig stark belastet werden mußte, wurde auf die Reinigung und Formierung der Oxydelektroden besondere Sorgfalt verwendet: Das Emissionsrohr wurde mittels Siegellackkittungen in der aus Figur 2 ersichtlichen Weise an die Glasapparatur angeschlossen und evakuiert. Dann wurde etwas Krypton zugelassen und der Druck im Emissionsrohr mittels der Zirkulationspumpe so reguliert, daß bei der Entladung eine möglichst starke Erwärmung der Elektroden eintrat. Nachdem auf diese Weise die gröbsten Verunreinigungen, insbesondere große Mengen Wasserstoff aus den Elektroden herausgetrieben waren, wurde abermals evakuiert und wieder mit Krypton gefüllt. Während nun das Gas in dem aus Zirkulationspumpe, Reinigungsrohr und Emissionsrohr gebildeten Kreis dauernd zirkulierte, wurde die Stromstärke der Wechselstromentladung im Emissionsrohr langsam bis auf 10 Ampere gesteigert. Die Brennspannung betrug etwa 35 Volt. Bei dieser großen Belastung erwärmte sich das Rohr so stark, daß es zum Zwecke der Kühlung in ein Wasserbad gesetzt werden mußte. Aus diesem Grunde waren die Wolfram-Zuführungsdrähte außerhalb des Rohres durch Glasröhrchen geführt. (Vgl. Fig. 2.) Die bei der Entladung auftretenden Verunreinigungen wurden laufend durch Zerstäuben der Magnesium-Elektroden im Reinigungsrohr R_2 beseitigt, so daß die Oxydelektroden des Emissionsrohres ständig von reinem Krypton umspült waren. Nach etwa 100 Stunden konnte spektroskopisch keine Verunreinigung, insbesondere keine Spur der H_α mehr festgestellt werden.

Da das Gas im Emissionsrohr nunmehr bei einer Entladungsstromstärke von 2 Ampere auch bei abgeschaltetem Reinigungsrohr rein blieb, wurde es von der Edelgasapparatur abgezogen.

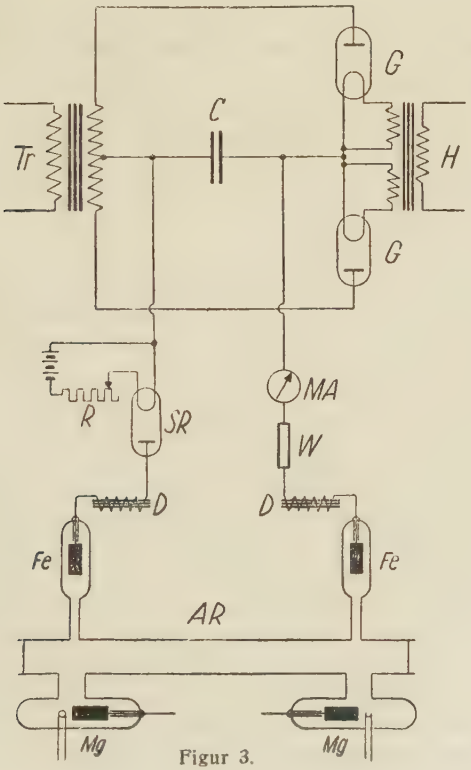
Bei den Absorptionsmessungen wurde das Rohr mit 120 Volt Gleichspannung betrieben. Die Zündung erfolgte in der von Geiss[15]) angegebenen Weise mittels 380 Volt Wechselspannung und eines einpolig angeschlossenen Funkeninduktors. Nachdem bei der hohen Spannung die Entladung in Gang gekommen war und die Oxydelektroden

sich hinreichend erwärmt hatten, wurde auf 120 Volt Gleichspannung umgeschaltet.

Während der Messungen betrug der Krypton-Druck im Emissionsrohr 0,98 mm Hg. Bei einer Betriebsstromstärke von 1,2 Ampere blieb das Gas während der ganzen Dauer der Messungen rein. Erst nach etwa 1500 Betriebsstunden zeigten sich schwache Verunreinigungen (Wasserstoff), die jedoch den Fortgang der Messungen nicht störten, da für die Absorptionseffekte die Reinheit des Gases im Emissionsrohr von untergeordneter Bedeutung ist.

3. Elektrische Anregung.

Die zur elektrischen Anregung des Absorptionsrohres benutzte Schaltung ist in Figur 3 dargestellt.



Figur 3.

Die erforderliche hohe Gleichspannung wurde durch Doppelweg-Gleichrichtung erzeugt. Die mit dem 120/3000 Volt-Transformator Tr hochtransformierte Wechselspannung lädt über zwei Gleichrichterröhren G einen Kondensator C (Kapazität 0,45 Mikrofarad) auf. Die dem Heiztransformator H entnommene Heizspannung der verwendeten Valvo-Quecksilberdampf-Gleichrichterröhren DCG 1/125 betrug 2 Volt, der Heizstrom 5 Ampere. Als maximale Scheitelsperrspannung waren 3000 Volt, als höchstzulässige Gleichstromentnahme 125 Milliampere angegeben.

Parallel zum Kondensator C lag das anzuregende Absorptionsrohr AR mit einem Milliamperemeter MA, dem Hochohm-Silit-Widerstand W und den beiden Drosselspulen D zur weiteren Glättung des gleichgerichteten Stromes. Die Regelung der Stromstärke im Absorptionsrohr erfolgte mittels einer alten Senderöhre SR, deren Gitter mit der Anode verbunden war, deren Heizstrom durch den Regulierwiderstand R variiert werden konnte und die somit wie ein variabler Widerstand im Entladungskreis des Absorptionsrohres wirkte.

Die beschriebene Anordnung zur Anregung des Absorptionsrohres bewährte sich meist gut, die Entladung zeigte, wie die Beobachtung im rotierenden Spiegel ergab, keine laufenden Schichten und brannte sehr gleichmäßig, was im Hinblick auf das oben auseinandergesetzte Prinzip der Wechsellichtmethode von großer Wichtigkeit war.

Dagegen traten im Verlauf der Untersuchungen über die Abhängigkeit der Absorptionswerte von Stromstärke und Gasdruck im Absorptionsrohr erhebliche Schwierigkeiten auf: Bei Drucken unterhalb 0,2 mm Hg gelang es zunächst nicht, die Stärke des Anregungsstromes über 2 Milliampere zu steigern. Daraufhin wurde der bereits erwähnte 120/3000 Volt-Transformator Tr durch einen großen Funkeninduktor und die Valvo-Röhren durch Gleichrichterröhren mit einer maximalen Scheitelsperrspannung von 10 000 Volt ersetzt. Aber auch damit war bei den niedrigen Druckwerten eine Steigerung der Stromstärke im Absorptionsrohr über 2 Milliampere nicht möglich. Die Entladung brannte sehr unruhig und gab im Verstärker heftige, stoßartige Störungen, die die Messung unmöglich machten.

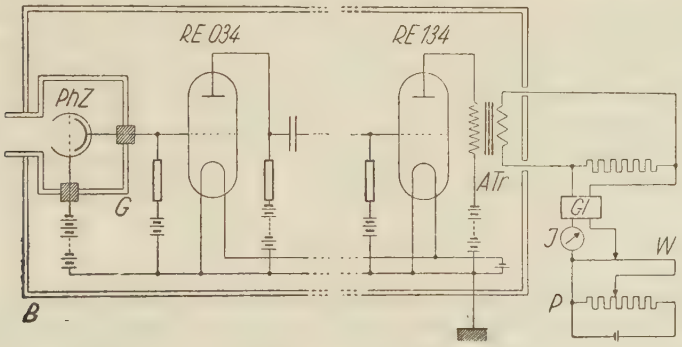
Erst ein Umbau der Absorptionsröhre führte zum Ziel: Das seitliche Ansatzrohr, in das die Eisen-Kathode eingeschmolzen war, wurde von 10 cm auf 25 cm verlängert. Die dadurch bewirkte Verlängerung des gesamten Entladungsweges erwies sich als wirksam und ermöglichte die gewünschte Steigerung der Anregungsstromstärke bei niedrigen Werten des Krypton-Druckes.

Ueber die Anregung und Zündung des Emissionsrohres wurde bereits berichtet. Der Verdacht, daß die von dem als Lichtquelle benutzten Emissionsrohr emittierten Spektrallinien eine das Ergebnis der Absorptionsmessungen fälschende Linienumkehr zeigten, wurde von Geiss[15]), der für seine Absorptionsmessungen in Xenon ein analog gebautes Emissionsrohr benutzte und unter sehr ähnlichen Entladungsbedingungen arbeitete, durch Untersuchung der emittierten Xenon-Linien mittels eines Perot-Fabry-Etalons als unbegründet erwiesen.

Im Laufe der Messungen wurde versucht, auch über den Einfluß der Stromstärke im Emissionsrohr auf die Absorptionswerte einen Ueberblick zu bekommen. Die zu diesem Zweck unternommenen Messungen blieben jedoch auf einen engen Bereich beschränkt, da bei einer Steigerung der Stromstärke im Emissionsrohr über 1,5 Ampere eine hinreichende Gasreinheit auf die Dauer nicht gewährleistet war und weil die Entladung unterhalb 0,5 Ampere unruhig und infolge des Auftretens laufender Schichten flackernd brannte, wodurch genaue Messungen unmöglich gemacht wurden.

4. Verstärker.

Der verwendete Wechselstromverstärker war ein gewöhnlicher, vierstufiger Verstärker mit Widerstand-Kapazitäts-Kopplung. Die Eingangsröhre, deren Sockel zur Erhöhung der Isolation aufgeschnitten und mit Picëin ausgegossen wurde, war eine RE 034; ihr Gitter war durch das Picëin hinduch gesondert ausgeführt. Die beiden folgenden Röhren waren vom Typ RE 084, die Ausgangsröhre eine RE 134.



Figur 4.

Figur 4 gibt eine schematische Darstellung der ersten Stufe und des Verstärkerausgangs. Im Photozellenkreis lag die Anodenbatterie, die die Saugspannung für die Photozelle Ph Z lieferte, und ein Widerstand von 20 Megohm, dessen eines Ende über eine die nötige Gittervorspannung der ersten Röhre liefernde Batterie geerdet und dessen anderes Ende mit dem hochisolierten Gitter der Eingangsröhre verbunden war. Während die Anodenspannung der ersten Röhre einer besonderen Anodenbatterie entnommen wurde, diente für die drei folgenden Stufen ein an das Netz angeschlossenes Gleichrichtergerät als Anodenspannungsquelle. Der Kopplungskondensator zwischen der ersten und zweiten Röhre hatte eine Kapazität von 2000 cm, die beiden folgenden Kopplungskapazitäten betrugen je 0,1 μF. Der im Anodenkreis der letzten Röhre liegende Ausgangstransformator A Tr diente zur Anpassung an das am Verstärkerende eingeschaltete Meßinstrument.

Um die Selbsterregung von Schwingungen im Verstärker zu unterbinden, erwies sich eine weitgehende elektrostatische Abschirmung als notwendig. Die Photozelle Ph Z saß in einem Metallgehäuse G, das mit einer Oeffnung zum Eintritt des Lichtes versehen war. Die Zuführungsdrähte zur Photozelle waren gegen dieses Metallgehäuse mittels Bernstein isoliert. Die Leitung zwischen Photozelle und dem Gitter der ersten Röhre war besonders sorgfältig abgeschirmt. Der gesamte Verstärker, einschließlich Photozelle, Anodenbatterien und Heizakkumulatoren befand sich in einem geerdeten Blechkasten B. Um eine möglichst weitgehende Erschütterungsfreiheit zu erreichen, wurde dieser Blechkasten auf Gummiunterlagen gesetzt.

Hinter dem Ausgangstransformator A Tr befand sich die eigentliche Meßvorrichtung (vgl. Fig. 4): Gl ist ein Maveco-Kupfer-Kupferoxydulgleichrichter, J ein Siemens-Nullinstrument mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ Ampere pro Skalenteil. Der Ausschlag dieses Instrumentes wurde mit Gleichstrom über ein Potentiometer P und eine Walzenbrücke W kompensiert. Die in den Maveco-Gleichrichter eingebauten Nebenschlüsse gestatteten eine rasche und bequeme Anpassung der Empfindlichkeit der Meßanordnung an die Größe der zu messenden Intensitäten.

5. Photozellen.

Für die Messungen an der zwischen 6900 und 9750 A gelegenen roten Liniengruppe und an einigen gelben und grünen Kr I-Linien wurde eine in dem fraglichen Spektralbereich hochempfindliche

Phonopreßzelle „Spezial I“ mit Edelgasfüllung (Form M 122) der Firma Infram G. m. b. H., Leipzig, verwandt. Für die violette Liniengruppe zwischen 4270 und 4500 A wurde zunächst eine Rubidium-Argon-Zelle von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, benutzt, die im weiteren Verlauf der Messungen durch eine empfindlichere Edelgaszelle von Infram mit hydrierter Kalium-Kathode (ebenfalls Form M 122) ersetzt wurde.

Da die Meßanordnung gegen das vom Absorptionsrohr herrührende Gleichlicht unempfindlich sein sollte, mußte darauf geachtet werden, daß die verwendeten Photozellen intensitätsproportional arbeiteten, da sonst bei einer vorgegebenen Intensität des Wechsellichtes die Amplitude des Photowechselstromes und damit der Ausschlag des Meßinstrumentes am Ausgang des Verstärkers von der Intensität einer zusätzlichen Gleichlichtbeleuchtung abhängig wird. Bei den benutzten Edelgasgefüllten Photozellen war diese Intensitätsproportionalität nur dann hinreichend gewährleistet, wenn die angelegte Saugspannung möglichst weit unterhalb der Zündspannung der betreffenden Zelle lag.

Bei sehr schwachen Linien oder bei sehr kleinen Spaltbreiten war es jedoch aus Intensitätsgründen häufig notwendig, die Betriebsspannung der Photozelle bis nahe an die Zündspannung zu steigern, so daß den an diesen Linien gemessenen Absorptionswerten nur eine geringe Genauigkeit zugesprochen werden kann. Uebrigens waren die Messungen bei nahe an der Zündspannung gelegenen Photozellenspannungen erschwert durch die dann auftretenden bekannten Ermüdungs- und Erholungserscheinungen der Photozellen.

6. Eichung.

Die Eichung der Meßanordnung erfolgte mittels der bereits erwähnten Drahtgitter, die auf der dem Monochromator zugewandten Seite des Absorptionsrohres in den parallelen Strahlengang gebracht werden konnten. (Vgl. Fig. 1.) Die Absorptionswerte dieser berußten Drahtgitter wurden mikroskopisch durch Messung der Drahtdicke und der Zwischenräume und durch Messungen am Pulfrich-Photometer von Zeiß bestimmt. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte für die einzelnen Normalgitter stimmten recht gut miteinander überein. Da vor Beginn und nach Beendigung einer jeden Meßreihe eine Eichung der Anordnung mit den beschriebenen Eichgittern erfolgte, spielte die Frage der Proportionalität des Wechselstromverstärkers keine Rolle.

Die Prüfung und Kontrolle der Photozellen-Verstärker-Anordnung auf Unabhängigkeit von Gleichlicht erfolgte wiederholt nach der von Houtermans[17]) beschriebenen Methode mittels gleichstromgespeister Glühlampen, die in den Strahlengang gebracht wurden.

7. Methodischer Gang der Messungen.

Vor Beginn einer jeden Meßreihe wurde in folgender Weise eine Eichkurve aufgenommen: Bei unerregtem Absorptionsrohr wurde mittels des Austrittsspaltes Sp_2 des Monochromators M (vgl. Fig. 1) die zu untersuchende Spektrallinie ausgeblendet. Der Ausschlag des Nullinstrumentes J (vgl. Fig. 4) am Verstärkerausgang wurde mittels der Walzenbrücke W kompensiert und die auf einer Trommel abzulesende Stellung der Walzenbrücke notiert.

Darauf wurden der Reihe nach die einzelnen Eichgitter in den Strahlengang gebracht, die Ausschläge des Instrumentes J kompensiert und die zu jedem Gitter gehörende Stellung der Walzenbrücke notiert.

Dann erst erfolgte die eigentliche Absorptionsmessung durch Anregung des Absorptionsrohres und Registrierung der zugehörigen Walzenstellungen. Nach Beendigung der Meßreihen wurde die Eichung wiederholt. Die Bestimmung der Absorptionsbeträge erfolgte durch graphische Interpolation aus der erhaltenen Eichkurve.

Auf diese Weise war es möglich, jede Aenderung der Betriebsbedingungen der Photozelle oder des Verstärkers während der Dauer einer Meßreihe sofort zu erkennen und die zu einer solchen Reihe gehörenden Meßergebnisse auszuscheiden.

Mit der benutzten Meßmethode konnten Absorptionsbeträge von ½% noch leicht erkannt werden. Die Genauigkeit ist begrenzt durch den Störspiegel am Verstärkerausgang. Daher war die Messung der Absorptionswerte an intensitätsstarken Linien mit größerer Genauigkeit möglich als an schwachen Linien.

IV. Messungsergebnisse.

Der Darstellung der Ergebnisse seien einige Bemerkungen über das Kr I-Spektrum vorangestellt:

Der Grundzustand des Edelgasions ist durch das Fehlen eines Elektrons in der äußeren abgeschlossenen Schale charakterisiert. Die zugehörige Elektronenkonfiguration der äußeren Schale wird durch (s^2p^5) dargestellt. Da das Spektrum eines Atoms, dessen äußere Elektronenhülle bis auf ein Elektron komplett ist, in seinem prin-

zipiellen Bau dem Spektrum eines Atoms mit nur einem äußeren Elektron gleicht, ist der Grundzustand des Edelgasions gekennzeichnet durch den Dublett-Term $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$.

Wegen dieser Dublettstruktur des Grundniveaus des Ions konvergieren die einzelnen Termserien im Spektrum des neutralen Edelgasatoms mit wachsender Hauptquantenzahl gegen zwei verschiedene Grenzen. Die durch die Wechselwirkung zwischen Bahnimpuls und Spin des Atomrumpfs verursachte Aufspaltung $\Delta\nu = {}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ der oberen Grenze wächst in der Reihe der Edelgase mit wachsender Kernladungszahl. Die Werte sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Ne	Ar	Kr	Xe
$\Delta\nu = 780$	1423	5371	10540 cm^{-1}

Die einzelnen Terme des Edelgas-Bogenspektrums entstehen durch Anlagerung eines s-, p-, d-, f-, . . . , -Elektrons an die Rumpfkonfiguration (s^2p^5).

Fügt man zu dem Edelgasion im Zustand $^2P_{1/2}$ ($j = 1/2$) ein s-Elektron hinzu, so entstehen die Terme $^3P_0$ und $^1P_1$. Geht man dagegen von dem Niveau $^2P_{3/2}$ ($j = 3/2$) aus, so ergeben sich durch Hinzufügen eines s-Elektrons die Terme $^3P_2$ und $^3P_1$. Diese vier durch Anlagerung eines s-Elektrons entstehenden Edelgasterme $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ und $^1P_1$ sind die nächsthöheren Niveaus über dem durch die Konfiguration (s^2p^6) charakterisierten Grundterm $^1S_0$ und wurden von Paschen[18][19]) als s-Terme bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen den Paschenschen Bezeichnungen und der modernen quantentheoretischen Symbolik von Russell-Saunders ist aus Tabelle 2 zu ersehen:

Tabelle 2.

$j =$	2	1	0	1
Paschen:	s_5	s_4	s_3	s_2
Russell-Saunders:	$^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$	$^1P_1$

Der Grundzustand $^1S_0$ des neutralen Edelgasatoms trägt nach Paschen die Bezeichnung p_0. Zwischen dem Grundterm p_0 und den ersten Gliedern der vier s-Terme liegen keine weiteren Niveaus. Infolge der j-Auswahlregeln sind s_5 ($^3P_2$) und s_3 ($^3P_0$) metastabil. Aus der oben erwähnten Entstehung der einzelnen s-Terme aus den beiden Grundniveaus des Edelgasions folgt, daß die s_5- und s_4-Terme mit wachsender Hauptquantenzahl gegen die untere Grenze $^2P_{3/2}$, die Terme s_3 und s_2 jedoch gegen die durch $^2P_{1/2}$ gekennzeichnete obere Grenze konvergieren (vgl. das Thermschema des Kr. I-Spektrums, Fig. 5).

Durch ähnliche Ueberlegungen findet man: Bei Anlagerung eines p-Elektrons an die Rumpfkonfiguration (s^2p^5) entstehen zehn p-Terme, die nach Paschen die Bezeichnung p_{10}, p_9, ..., p_2, p_1 tragen und von denen 6 Terme (p_{10}, p_9, p_8, p_7, p_6 und p_5) zur unteren Grenze ($^2P_{3/2}$), die übrigen vier (p_4, p_3, p_2 und p_1) zur oberen Grenze ($^2P_{1/2}$) konvergieren.

Von den auf analoge Weise entstehenden zwölf d-Termen konvergieren acht Terme (im Termschema des Kryptons: d_1', d_1'', d_2, d_3, d_4', d_4, d_5 und d_6) zur unteren, die vier übrigen d-Terme (s_1', s_1'', s_1''' und s_1'''') zur oberen Grenze.

Die Tabelle 3, in der jeder Term sowohl mit seiner Paschenschen Bezeichnung als auch mit seinem quantentheoretischen Symbol verzeichnet ist, gibt einen die s-, p- und d-Terme umfassenden Ausschnitt aus der zu erwartenden Termmannigfaltigkeit.

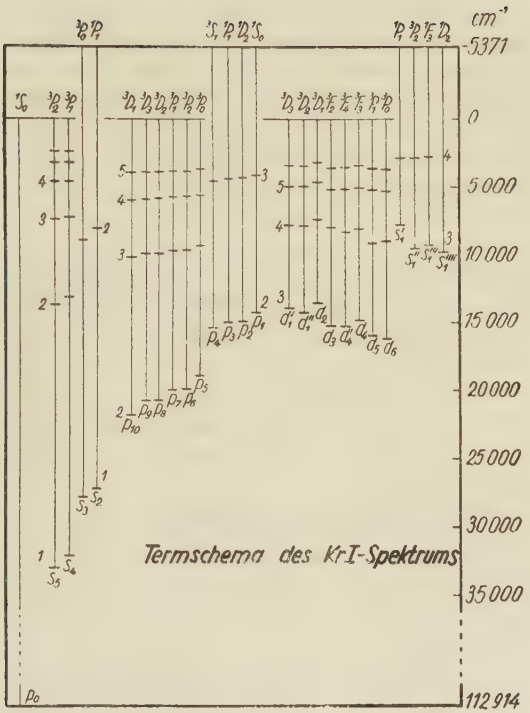
Das Kr I-Spektrum wurde von Meggers, de Bruin und Humphreys[20][21]), Gremmer[22]) und Rasmussen[23]) in eine Thermtabelle eingeordnet. Figur 5 gibt eine graphische Darstellung des wichtigsten Teiles des Thermschemas. Die durch Anlagerung eines f-Elektrons entstehenden Terme X, Y, Z, U, W sind weggelassen.

Die Ionisationsspannung des Kryptonatoms beträgt 13,940 Volt. Die Wellenlängen der von den instabilen s-Niveaus s_2 und s_4 zum Grundzustand p_0 gehenden beiden Resonanzlinien sind nach Messungen von Abbink und Dorgelo[24]):

$$p_0(^1S_0) - ls_2(^1P_1),\ \lambda = 1164{,}88\ A$$
$$p_0(^1S_0) - ls_4(^3P_1),\ \lambda = 1235{,}85\ A$$

Tabelle 3.

	$^2P_{3/2}$				$^2P_{1/2}$	
$(s^2p^5)s$	$^3P_2$	$^3P_1$			$^3P_0$	$^1P_1$
	s_5	s_4			s_3	s_2
$(s^2p^5)p$	$^3D_1$	$^3D_3$	$^3D_2$		$^3S_1$	$^1P_1$
	p_{10}	p_9	p_8		p_4	p_3
	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3P_0$		$^1D_2$	$^1S_0$
	p_7	p_6	p_5		p_2	p_1
$(s^2p^5)d$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3F_4$	$^3F_3$	$^3P_2$	$^1D_2$
	d_6	d_5	d_4'	d_4	s_1''	s_1''''
	$^3F_2$	$^3D_2$	$^3D_3$	$^3D_1$	$^1F_3$	$^1P_1$
	d_3	d_1''	d_1'	d_2	s_1'''	s_1'



Figur 5.

Bei den vorliegenden Messungen wurde die in der bereits erwähnten Arbeit von Meggers, de Bruin und Humphreys enthaltene und durch eine ergänzende Veröffentlichung der gleichen Verfasser[25]) vervollständigte Liste der Kryptonlinien benutzt.

Untersucht wurden hauptsächlich die im sichtbaren und nahen ultraroten Spektralbereich zwischen 5562 und 9752 A liegenden ls_i-$2p_k$-Linien und die violetten ls_i-$3p_k$-Linien zwischen 4273 und 4502 A. Die Linien, die durch Kombination der Terme ls_2 und ls_3 mit den ersten Gliedern der nach der unteren Grenze konvergierenden p-Terme (p_{10}, p_9, ..., p_5) entstehen, liegen weit im Ultraroten und sind nicht beobachtet. Die Messungen beschränkten sich infolgedessen bei dieser Liniengruppe auf die Kombinationen $ls_{2,3} - 2p_{4,3,2,1}$.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung einiger an den ersten Gliedern der Serien ls_i—mp_k gemessenen Absorptionswerte,

die sich auf eine Anregungsstromstärke i_A von 10 Milliampere und auf einen Druck p_A von 0,50 mm Hg im Absorptionsrohr beziehen. In der ersten Spalte stehen die beiden Terme, durch deren Kombination die betreffende Linie entsteht, die zweite Spalte gibt die Wellenlängen, die dritte die geschätzten Intensitäten nach Meggers, de Bruin und Humphreys[25]). In der vierten Spalte schließlich stehen die gemessenen Absorptionsbeträge.

Tabelle 4.

Komb.	Wellenlänge	Intensität	Absorption
$1s_5$—$2p_{10}$	8928,69 A	200	70,5%
$1s_5$—$2p_9$	8112,90	500	72 %
$1s_5$—$2p_8$	8104,37	200	
$1s_5$—$2p_7$	7694,54	500	(44 %)*)
$1s_5$—$2p_6$	7601,55	2000	68,5%
$1s_5$—$2p_3$	5570,29	2000	30 %
$1s_5$—$2p_2$	5562,23	500	4 %
$1s_3$—$2p_4$	8059,51	100	63,5%
$1s_3$—$2p_3$	7854,82	200	65 %
$1s_4$—$2p_{10}$	9751,71	5	26 %
$1s_4$—$2p_8$	8776,79	300	45 %
$1s_4$—$2p_7$	8298,11	500	39,5%
$1s_4$—$2p_6$	8190,06	300	38 %
$1s_4$—$2p_5$	7587,41	1000	34,5%
$1s_4$—$2p_2$	5870,92	3000	9 %
$1s_2$—$2p_4$	8508,87	200	16 %
$1s_2$—$2p_2$	8263,24	400	23 %
$1s_2$—$2p_1$	7685,25	400	*)

Man erkennt, daß die in der Tabelle zusammengestellten $1s_i$-$2p_k$-Linien deutlich in mehrere Gruppen zerfallen:

Am stärksten werden die Linien absorbiert, die den Kombinationen des metastabilen Niveaus s_5 mit den ersten Gliedern der zur unteren Grenze konvergierenden p-Termgruppe entsprechen, also die Linien

*) Die Linie $1s_5$—$2p_7$, λ = 7694,54 A konnte bei den Messungen nicht von der eng benachbarten Linie $1s_2$—$2p_1$, λ = 7685,25 A getrennt werden. Der in obiger Tabelle angeführte Wert bezieht sich auf die an beiden Linien gemeinsam gemessene Absorpton.

$1s_5$—$2p_{10,9,8,7,6}$. Ihre Absorptionswerte liegen bei den oben angegebenen Entladungsbedingungen im Absorptionsrohr bei etwa 70%. Die Linie $1s_5$ ($^3P_2$)—$2p_5$($^3P_0$) existiert infolge der j-Auswahlregel nicht, da für diese Kombination $\triangle j = 2$ wäre. Die Linien $1s_5$—$2p_9$ und $1s_5$—$2p_8$ konnten bei der zur Verfügung stehenden Dispersion nicht einzeln untersucht werden. Der in der Tabelle mitgeteilte Absorptionswert ist aus Messungen errechnet, bei denen diese beiden Linien gleichzeitig auf die Photozelle fielen.

Die Linie $1s_5$—$2p_9$ ist eine Resonanzlinie des angeregten Kryptonatoms: Von p_9($^3D_3$) mit $j = 3$ besteht nur eine Uebergangsmöglichkeit nach tieferen Niveaus, nämlich nach s_5($^3P_2$) mit $j = 2$. Die anderen Uebergänge sind infolge der j-Auswahlregel nicht möglich. Die Kr I-Linie $1s_5$—$2p_9$ bei 8113 A entspricht also den Resonanzlinien des angeregten Ne I, A I und Xe I bei 6402 bzw. 8115 bzw. 8819 A. Im Termschema des Xenonbogenspektrums trägt das dem Term p_9 entsprechende Niveau die Bezeichnung p_8.

Auch die Linie $1s_5$—$2p_7$, $\lambda = 7694{,}54$ A konnte bei den Messungen nicht genügend von der Nachbarlinie $1s_2$—$2p_1$, $\lambda = 7685{,}25$ A getrennt werden. Die in der Tabelle 4 angegebenen geschätzten Intensitätswerte sind 500 und 400. Die Absorptionswerte der Linien $1s_2$—$2p_4$ und $1s_2$—$2p_2$, die zu demselben unteren Niveau wie $1s_2$—$2p_1$ gehören, sind 16 bzw. 23%. Nimmt man an, daß die beiden gemeinsam gemessenen Linien $1s_5$—$2p_7$ und $1s_2$—$2p_1$ gleiche Intensitäten haben, daß die Empfindlichkeit der Photozelle sich in dem kleinen Interwall von etwa 9 A nur sehr wenig ändert und daß der Linie $1s_2$—$2p_1$ (in Analogie zu den Absorptionswerten der Linien $1s_2$—$2p_4$ und $1s_2$—$2p_2$) ein Absorptionsbetrag von rund 20% zuzuordnen ist, so erhält man für die Linie $1s_5$—$2p_7$ eine mit den übrigen Werten dieser Gruppe gut übereinstimmende Absorption von 68%.

Die Kombinationen des metastabilen s_5-Terms mit den ersten Gliedern der zweiten, zur oberen Grenze konvergierenden Gruppe der p-Terme, also mit p_4, p_3 und p_2, zeigen geringere Absorptionswerte. Die schwache Linie $1s_5$—$2p_4$, $\lambda = 5672{,}45$ A konnte aus Intensitätsgründen nicht untersucht werden. Die Kombination $1s_5$($^3P_2$)—$2p_1$($^1S_0$) ist infolge der quantentheoretischen Auswahlregeln „verboten“ und nicht beobachtet. Auffällig ist an dieser Liniengruppe die verhältnismäßig hohe Absorption der Linie $1s_5$—$2p_3$ von 30%, dem ein an der entsprechenden Xenonlinie gemessener Wert von nur 2% gegenübersteht.[15])

Die im ultraroten Spektralbereich gelegenen Kombinationen des metastabilen Niveaus $1s_3$ mit den ersten Gliedern der ersten Gruppe

der p-Terme sind nicht beobachtet. Von den Linien, die durch Kombination mit der zweiten p-Termgruppe entstehen, sind nur $1s_3$—$2p_4$ und $1s_3$—$2p_3$ beobachtet. Für diese Linien wurden Absorptionswerte zwischen 60 und 70% gemessen, während die Werte für die entsprechenden Xe I-Linien zwischen 0 und 3% liegen.[15]) Dagegen sind die von K. W. Meissner[12]) an elektrisch angeregtem Neon gemessenen Werte der $1s_3$—$2p_k$-Linien erheblich größer und liegen in derselben Größenordnung wie die hier mitgeteilten Absorptionsbeträge.

Bei den in der Tabelle 4 angeführten $1s_4$—$2p_k$-Linien ($k = 10, 9, \ldots, 5$) beträgt die Absorption 30 bis 45%, bei der sehr intensiven gelben Linie $1s_4$—$2p_2$, $\lambda = 5871$ A wurde jedoch ein wesentlich geringerer Absorptionseffekt von 9% gemessen.

Schließlich zeigen die in der letzten Gruppe der Tabelle 4 zusammengestellten Linien, deren unteres Niveau $1s_2$ ist, Absorptionen von etwa 20%. Diese Werte liegen erheblich höher als die an den entsprechenden Linien in angeregtem Xe[15]) und Ne[12])[13]) gemessenen Absorptionsbeträge.

Das unterschiedliche Verhalten der zu den beiden instabilen Niveaus $1s_2$ und $1s_4$ gehörenden Linien erklärt sich aus der stärkeren Anreicherung des s_4-Zustandes in der elektrischen Entladung. Denn der Uebergang vom $s_4(^3P_1)$-Niveau zum $p_0(^1S_0)$-Grundzustand erfolgt, da er eine Triplett-Singulett-Interkombination darstellt, mit geringerer Uebergangswahrscheinlichkeit als die Kombination des $s_2(^1P_1)$-Terms mit dem Grundzustand.

Bei Xenon weisen die Absorptionsmessungen auf eine deutliche Trennung der zehn p-Terme in die beiden oben erwähnten Gruppen hin. Die Linien, deren obere Niveaus zu der energetisch tieferen, zur unteren Grenze konvergierenden Termgruppe gehören, zeigen erheblich höhere Absorptionswerte als die Kombinationen mit der zweiten Gruppe, die zu dem höheren Niveau des Xe II konvergiert. Eine solche Aufteilung der p-Terme ist den vorliegenden Absorptionsmessungen in Neon[12]) und Argon[26]) nicht zu entnehmen. Die an diesen Edelgasen gemessenen Absorptionswerte sind lediglich für das untere Niveau der betreffenden Linie charakteristisch.

Das in dieser Arbeit untersuchte Krypton nimmt, wie die vorliegenden Messungsergebnisse zeigen, eine Zwischenstellung ein. Die für die $1s_5$—$2p_k$- und $1s_4$—$2p_k$-Linien erhaltenen Absorptionswerte deuten zwar auf eine Trennung dieser Linien in jeweils zwei Gruppen hin, wenn auch diese Aufspaltung infolge des relativ hohen Absorptionsbetrages der Linie $1s_5$—$2p_3$, $\lambda = 5570$ A weniger scharf als bei Xenon ist. Dagegen zeigen die Linien, die durch Kombination der p-Terme mit $1s_3$ ent-

stehen, ein den entsprechenden Neonlinien bereits weitgehend ähnliches Verhalten.

Ueber die an den zweiten Gliedern $1s_1$—$3p_k$ der Hauptserien gefundenen Resultate gibt Tabelle 5 Aufschluß. Die Absorptionswerte beziehen sich wieder auf einen Druck p_A von 0,50 mm Hg und auf eine Stromstärke i_A von 10 Milliampere.

Tabelle 5.

Komb.	Wellenlänge	Intensität	Absorption
$1s_5$—$3p_{10}$	4362,64 A	500	1%
$1s_5$—$3p_9$	4319,58	1000	17,5%
$1s_5$—$3p_8$	4318,55	400	
$1s_5$—$3p_7$	4282,97	100	(15%)
$1s_5$—$3p_6$	4273,97	1000	14%
$1s_4$—$3p_8$	4502,35	600	2%
$1s_4$—$3p_7$	4463,69	800	keine Absorpt.
$1s_4$—$3p_6$	4453,92	600	keine Absorpt.
$1s_4$—$3p_5$	4376,12	800	1%

Die Messung an den übrigen, in Tabelle 5 nicht enthaltenen $1s_1$—$3p_k$-Kombinationen war zum Teil aus Intensitätsgründen, zum Teil infolge der spektralen Lage der betreffenden Linien mit der vorhandenen experimentellen Anordnung nicht möglich. Die Linien $1s_5$—$3p_9$, λ = 4319,58 A und $1s_5$—$3p_8$, λ = 4318,55 A wurden gemeinsam gemessen. Der eingeklammerte Absorptionswert der sehr schwachen Linie $1s_5$—$3p_7$, λ = 4283 A ist unsicher.

Die in Tabelle 5 zusammengestellten Absorptionswerte sind erheblich niedriger als die an den ersten Seriengliedern gemessenen Werte. (Vgl. Tab. 4.) Trotzdem ist ein deutlicher Unterschied zwischen den auf dem metastabilen s_5-Niveau aufbauenden und den zum instabilen s_4-Niveau gehörenden Linien zu erkennen.

Diese Ergebnisse stehen in guter Uebereinstimmung mit den Absorptionswerten der zweiten Hauptserienglieder in Argon[26]) und liegen, besonders bei den Kombinationen $1s_5$—$3p_6$ und $1s_5$—$3p_7$, höher als die entsprechenden Werte für Xenon[15]).

Von Geiss[15]) wurde in der Serie $2p_8(^3D_3)$—$md_4'(^3F_4)$ des Xe eine auffallende Zunahme der Absorptionsbeträge mit steigender Laufzahl m festgestellt. In Krypton konnte nur eine Linie der entsprechenden Serie, nämlich $2p_9(^3D_3)$—$5d_4'(^3F_4)$, λ = 6456,29 A untersucht

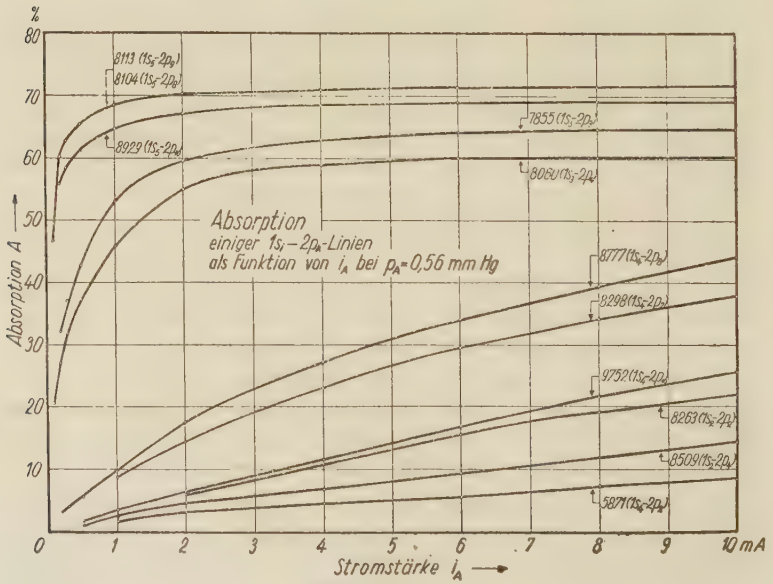
werden. Es wurde bei einem Druck von 0,50 mm Hg und einer Anregungsstromstärke von 10 m A im Absorptionsrohr eine Absorption von 8% gemessen. Dieser Wert stimmt gut mit dem zur entsprechenden Xenonlinie gehörenden überein.

Außerdem wurden deutliche Absorptionseffekte an den in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellten Linien gemessen:

Tabelle 6.

Komb.	Wellenlänge	Intensität	Absorption
$2p_{10}$—$4d_3$	7224,11 A	100	11%
$2p_{10}$—$2s_2$	7287,26	80	8%
$2p_{10}$—$3s_5$	6904,68	100	10%
$2p_8$ —$5d_4$	6421,03	100	9%

Sowohl an den ersten als auch an den zweiten Gliedern der Hauptserien wurde die Abhängigkeit der Absorption von der Stärke des Anregungsstromes i_A im Absorptionsrohr untersucht. Die Entladungs-



Figur 6.

bedingungen im Emissionsrohr wurden dabei konstant gehalten (Druck $p_E = 0{,}98$ mm Hg; Stromstärke $i_E = 1{,}2$ Amp.). Die Kurven der Figur 6 geben Aufschluß über die Ergebnisse dieser Messungen.

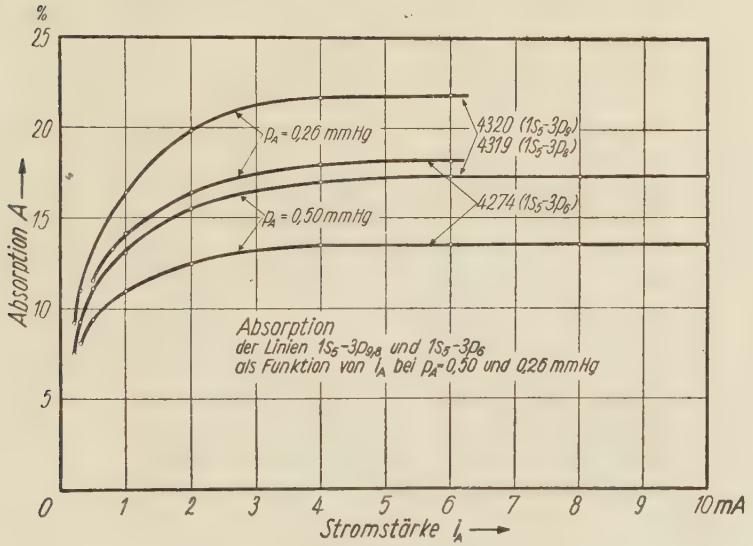
Die Linien $1s_5$—$2p_9$, $\lambda = 8112{,}90$ A und $1s_5$—$2p_8$, $\lambda = 8104{,}37$ A konnten nicht einzeln ausgeblendet werden und wurden daher gemeinsam untersucht.

Man erkennt zwei Gruppen von Kurven:

Bei den Linien, deren unteres Niveau metastabil ist, tritt mit wachsender Stromstärke i_A rasch eine Sättigung ein. Während bei den $1s_5$—$2p_k$-Linien bereits von $i_A = 2$ mA an ein fast horizontaler Verlauf beobachtet wird, steigen die zu den s_3-Linien 7855 und 8060 A gehörenden Kurven langsamer an und erreichen erst in der Nähe von $i_A = 6$ mA die Sättigung.

Die Absorptionskurven für die auf den instabilen Niveaus s_2 und s_4 aufbauenden Linien zeigen dagegen in dem untersuchten Stromtsärkeintervall einen, besonders bei den schwach absorbierenden Linien dieser Gruppe fast geradlinigen, ansteigenden Verlauf.

Bei großen Anregungsstromstärken kann, wie bereits oben erwähnt, aus dem Auftreten hoher Absorptionsbeträge an einer Spektral-

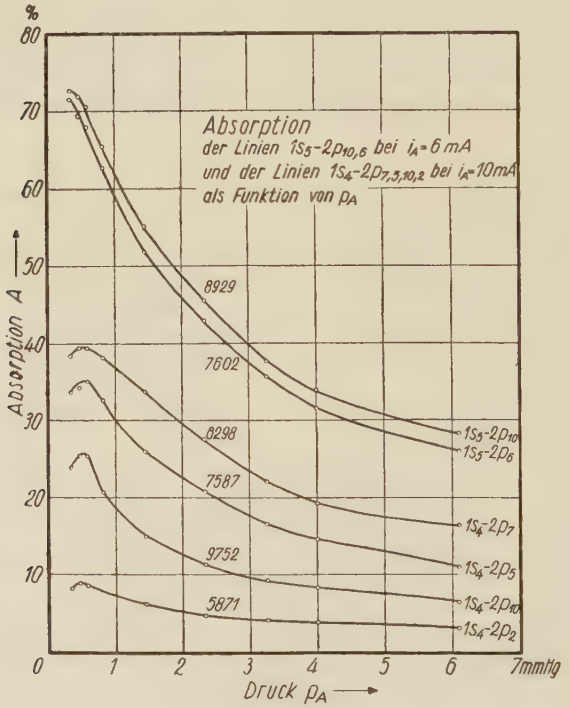


Figur 7.

linie nicht mit Sicherheit auf die Metastabilität des unteren Niveaus dieser Linie geschlossen werden. So wurde z. B. an der zu dem instabilen s_4-Niveau gehenden Linie $1s_4—2p_8$, $\lambda = 8777$ A bei $p_A = 0{,}44$ mm Hg und $i_A = 17$ mA eine Absorption von 53% festgestellt. Betrachtet man dagegen die Abhängigkeit der Absorption einer Spektrallinie von der Stromstärke im Absorptionsrohr, so ist, wie die Kurven der Figur 6 zeigen, die Instabilität oder Metastabilität des unteren Niveaus der betreffenden Linie leicht zu erkennen.

Die Ergebnisse der Messungen an den zweiten Gliedern der Hauptserien sind für die Druckwerte $p_A = 0{,}50$ mm Hg und $p_A = 0{,}26$ mm Hg in Figur 7 dargestellt.

Die Linien $1s_5—3p_9$, $\lambda = 4319{,}58$ A und $1s_5—3p_8$, $\lambda = 4318{,}55$ A wurden wieder gemeinsam gemessen. Auch diese Kurven zeigen, entsprechend der Metastabilität des unteren Niveaus der untersuchten

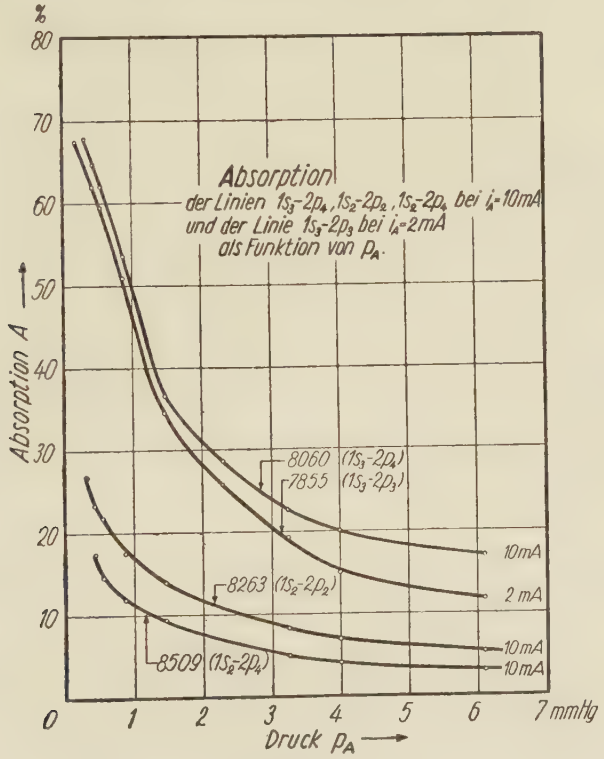


Figur 8.

Linien, einen sättigungsartigen Verlauf, ihr Anstieg ist jedoch weniger steil als bei den ersten Gliedern dieser Serien (vgl. Fig. 6).

Auch die Abhängigkeit der Absorption vom Druck p_A im Absorptionsrohr wurde untersucht. Die Kurven der Figuren 8 und 9 geben einen Ueberblick über die an den $1s_i$—$2p_k$-Linien erhaltenen Ergebnisse. Die Kurve für die Linie $1s_3$—$2p_3$, $\lambda = 7855$ A (Fig. 9) fällt bei $i_A = 10$ mA völlig mit der für $1s_3$—$2p_4$, $\lambda = 8060$ A zusammen. Daher wurden bei diesen beiden Linien zwei verschiedene Parameterwerte der Stromstärke ($i_A = 10$ bzw. 2 mA) gewählt.

In ihrem allgemeinen Verlauf zeigen die Kurven der Figuren 8 und 9 eine weitgehende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kurven für Neon[13]) und Xenon[15]). Die Untersuchung der Druckabhängigkeit



Figur 9.

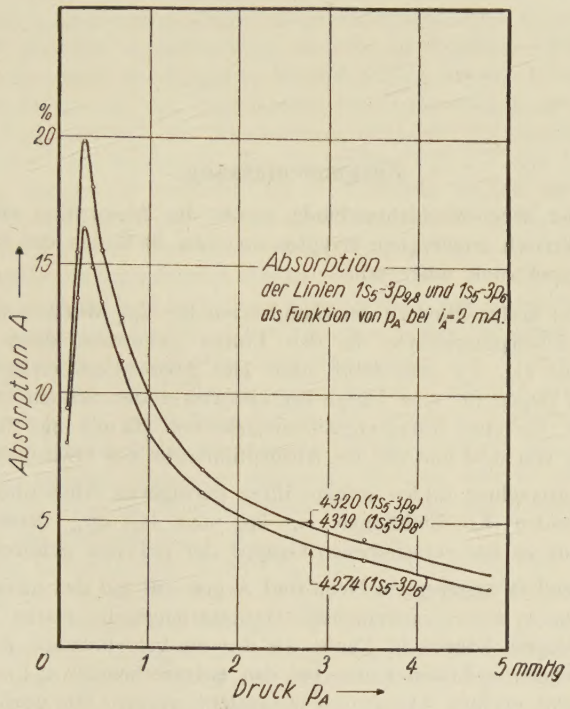
der Absorption ergab bei Neon für alle untersuchten Linien ein deutliches Maximum der Absorption bei $p_A = 1{,}2$ mm Hg. In Xenon dagegen konnte selbst bei Verminderung des Druckes p_A im Absorptionsrohr bis auf 0,06 mm Hg an keiner der untersuchten Linien ein Maximum der Absorption festgestellt werden.

Die vorliegenden Ergebnisse der Untersuchungen an Krypton zeigen: Bei allen untersuchten Linien wurde bei Verringerung des Druckes im Absorptionsrohr ein deutlicher Anstieg der Absorptionswerte beobachtet. Druck und Stromstärke im Emissionsrohr wurden konstant gehalten ($p_E = 0{,}98$ mm Hg, $i_E = 1{,}2$ Amp.). Die Hauptserienlinien mit dem gemeinsamen unteren Niveau s_4 zeigen ein deutliches Maximum der Absorption bei $p_A = 0{,}5$ mm Hg (Fig. 8). Bei den s_5-Linien findet man bei Anregungsstromstärken über 1 mA lediglich eine Andeutung eines Maximums, das aber sicher unterhalb 0,2 mm Hg zu suchen ist, während bei den auf s_2 und s_3 aufbauenden Linien (Fig. 9) auch bei Verminderung des Druckes auf 0,18 mm Hg kein Absorptionsmaximum festgestellt wurde.

Man erkennt, daß der Wert des Druckes p_A, bei dem an einer Linie ein Maximum der Absorption beobachtet wird, nicht allein für das betreffende Edelgas, sondern auch für die Spektralserie, der die untersuchte Linie angehört, charakteristisch ist. Dies wird noch deutlicher, wenn man die Abhängigkeit der Absorption vom Druck p_A bei verschiedenen Werten der Stromstärke i_A untersucht: Bei Stromstärken unterhalb 1 mA zeigen auch die Kombinationen $1s_5$—$2p_k$ ein Maximum der Absorption. Mit wachsendem i_A wurde an diesen Linien eine Verschiebung des Maximums der Absorption nach kleineren p_A-Werten beobachtet. Als Beispiel sei die Linie $1s_5$—$2p_{10}$, $\lambda = 8929$ A angeführt, an der für $i_A = 0{,}2$ mA ein deutliches Maximum bei $p_A = 0{,}54$ mm Hg beobachtet wurde. Für $i_A = 0{,}3$ mA lag dieses Maximum bei $p_A = 0{,}45$ mm Hg, für $i_A = 0{,}5$ mA bei $p_A = 0{,}35$ mm Hg, für $i_A = 0{,}8$ mA bei $p_A = 0{,}23$ mm Hg.

Demgegenüber zeigt die Lage des an den s_4-Linien beobachteten Absorptionsmaximums eine weitgehende Unabhängigkeit von den Werten der Anregungsstromstärke i_A.

Figur 10 zeigt die Abhängigkeit der Absorption vom Druck p_A für drei Linien der den Kombinationen $1s_i$—$3p_k$ zugeordneten violetten Liniengruppe. Die Linien $1s_5$—$3p_9$, $\lambda = 4319{,}58$ A und $1s_5$—$3p_8$, $\lambda = 4318{,}55$ A mußten auch hier gemeinsam gemessen werden. Die Kurven der Figur 10, die sich auf eine Anregungsstromstärke von 2 mA be-



Figur 10.

ziehen, zeigen ein scharf ausgeprägtes Maximum bei $p_A = 0{,}25$ mm Hg. An den Linien ls_5—$3p_k$ konnte mit steigender Stromstärke i_A eine ähnliche Verschiebung des Maximums der Absorption nach kleineren Drucken beobachtet werden wie bei den Kombinationen ls_5—$2p_k$.

Zusammenfassung.

1. Mit der Wechselschichtmethode wurde die Absorption von Licht in elektrisch angeregtem Krypton an etwa 30 Linien des Kryptonbogenspektrums untersucht.

2. Bei den ersten Gliedern der Hauptserien $1s_i$—$2p_k$ wurden die höchsten Absorptionswerte an den Linien gemessen, deren untere Niveaus (s_3, s_5) metastabil sind. Die Absorptionsbeträge dieser Linien liegen für eine Länge der absorbierenden Schicht von etwa 20 cm, für eine Anregungsstromstärke von 10 mA und für einen Druck von 0,50 mm Hg im Absorptionsrohr bei etwa 70%.

   Eine Ausnahme bilden infolge ihrer geringeren Absorptionswerte die beiden Kombinationen $1s_5$—$2p_3$ und $1s_5$—$2p_2$, deren obere Niveaus zu der verschobenen Gruppe der p-Terme gehören.

   Während in angeregtem Neon und Argon alle auf den metastabilen Niveaus s_3 und s_5 aufbauenden Hauptserienglieder starke Absorption zeigen, konnte in Xenon an den zu verschobenen p-Termen gehörenden s_5-Linien keine, bei den entsprechenden s_3-Linien nur eine sehr geringe Absorption festgestellt werden. Die vorliegenden Ergebnisse der Absorptionsmessungen in elektrisch angeregtem Krypton zeigen, daß dieses Edelgas eine seinem Platz im periodischen System entsprechende Zwischenstellung zwischen den leichten Edelgasen Neon und Argon und dem schweren Xenon einnimmt.

3. Bei den zweiten Hauptseriengliedern $1s_i$—$3p_k$ wurden größere Absorptionswerte nur an vier zu $1s_5$ gehörenden Linien festgestellt, von denen zwei bei den Messungen mit der benutzten Anordnung nicht getrennt werden konnten und daher gemeinsam untersucht wurden.

4. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Absorption von der Anregungsstromstärke im Absorptionsrohr ergab sowohl an den ersten wie auch an den zweiten Gliedern der Hauptserien eine rasche Anreicherung der metastabilen Zustände s_5 und s_3 und einen sättigungsartigen Verlauf der zugehörigen Absorptionskurven, während die Absorptionswerte der zu den instabilen Zuständen

s_2 und s_4 gehörenden Linien einen der langsameren Anreicherung dieser Niveaus entsprechenden, in dem untersuchten Stromstärkeintervall linear ansteigenden Verlauf zeigen. Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen für Neon, Argon und Xenon.

5. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Absorption ergab in Neon ein Maximum der Absorption bei 1,2 mm Hg.[13]) In Xenon konnte ein Maximum nicht beobachtet werden, obwohl der Druck im Absorptionsrohr bis auf 0,06 mm Hg erniedrigt wurde.[15]) Die vorliegenden Ergebnisse für Krypton zeigen nun, daß die Lage des Absorptionsmaximums offenbar nicht allein für das untersuchte Edelgas, sondern auch für das untere Niveau der betreffenden Linie charakteristisch ist. So liegt bei den ersten Gliedern der Kr I-Hauptserien $1s_4$—$2p_k$ für eine Stromstärke von 10 mA im Absorptionsrohr das Maximum bei 0,5 mm Hg, während die Absorption der zu s_5 gehörenden Linien bei derselben Anregungsstromstärke auch bei Verminderung des Druckes auf 0,2 mm Hg noch immer ansteigt. Dagegen zeigen die zu dem unteren Niveau $1s_5$ gehenden zweiten Hauptserienglieder $1s_5$—$3p_k$ ein scharfes Maximum bei 0,25 mm Hg.
Ferner wurde an den Linien $1s_5$—$2p_k$ und $1s_5$—$3p_k$ eine Verschiebung des Maximums der Absorption beobachtet: Mit wachsender Anregungsstromstärke verlagert sich das Maximum nach kleineren Druckwerten. Dagegen ist die Lage des Absorptionsmaximums bei den untersuchten $1s_4$—$2p_k$-Kombinationen unabhängig von der Stromstärke im Absorptionsrohr.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1937/38 im Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. ausgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Professor Dr. K. W. Meissner.

Herrn Professor Dr. M. Czerny bin ich für sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Den Herren Dr. W. Kofink und Dr. W. Geiss danke ich für manchen wertvollen Rat.

Literaturverzeichnis.

[1] R. Seeliger, Angewandte Atomphysik, Verlag J. Springer, Berlin; 1938.
[2] K. W. Meissner und W. Graffunder, Annalen der Physik **84**, S. 1009; 1927.
[3] E. Ebbinghaus, Annalen der Physik **7**, S. 267; 1930.
[4] H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, S. 766; 1925.
[5] E. Matuyama, Phys. Rev. **42**, S. 373; 1932.
[6] E. W. Pike, Phys. Rev. **47**, S. 802; 1935.
[7] F. Paschen, Annalen der Physik **45**, S. 625; 1914.
[8] M. R. Wehr, Phys. Rev. **39**, S. 796, 1932.
[9] W. H. Mc. Curdy, Phil. Mag. (7) **2**, S. 529; 1926.
[10] Roscoe Stinetorf, Diss. Pennsylvania; 1934.
[11] K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, S. 687; 1925.
[12] K. W. Meissner, Annalen der Physik **76**, S. 124; 1925.
[13] L. Eckstein, Annalen der Physik **87**, S. 1003; 1928.
[14] K. Krebs, ZS. f. Phys. **101**, S. 604; 1936.
[15] W. Geiss, Diss. Frankfurt a. M.; 1938.
[16] J. C. Mc. Lennan und R. Ruedy, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. 3, Vol. 22, S. 15; 1928.
[17] F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **83**, S. 19; 1933.
[18] F. Paschen, Annalen der Physik **60**, S. 405; 1919.
[19] F. Paschen, Annalen der Physik **63**, S. 201; 1920.
[20] W. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, B. S. Jour. of Research, Vol. 3 (RP 89), S. 129; 1929.
[21] W. F. Meggers, C. J. Humphreys, B. S. Jour. of Research, Vol. 10 (RP 540), S. 427; 1933.
[22] W. Gremmer, ZS. f. Phys. **54**, S. 215; 1929.
[23] E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, S. 779; 1932.
[24] J. H. Abbink und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **47**, S. 221; 1928.
[25] W. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, B. S. Jour. of Research, Vol. 7 (RP 364), S. 643; 1931.
[26] R. A. J. Bosschart, Diss. Frankfurt a. M.; 1929.

Lebenslauf.

Am 13. November 1913 wurde ich als Sohn des jetzigen Verwaltungsdirektors Heinrich Ommert und seiner Ehefrau Helene geb. Leinberger in Mainz a. Rh. geboren. Von Ostern 1921 bis Ostern 1924 besuchte ich die Dahlmannschule, darauf die Helmholtz-Oberrealschule zu Frankfurt a. M., wo ich Ostern 1932 die Reifeprüfung ablegte, um mich anschließend an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. dem Studium der Experimentalphysik, Theoretischen Physik, Physikalischen Chemie und Mathematik zu widmen.